

for IDS

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-154640

(43)Date of publication of application : 02.07.1991

(51)Int.Cl.

B01J 38/52

B01J 38/00

C01G 55/00

(21)Application number : 01-292414

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1989

(72)Inventor : OGAWA HIROSUMI
HORIE HIDEAKI

(54) METHOD FOR NOBLE METAL RECOVERY FROM METAL CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To heighten noble metal recovery efficiency by recovering catalytic components separately from a metal support after taking off a wash coat layer from the metal support by heating the metal catalyst in an aqueous nitric acid solution.

CONSTITUTION: A metal catalyst containing at least one kind of noble metals selected from a group of platinum, palladium, and rhodium as a catalytic component and coated with a wash coat layer comprised of mainly alumina and ceria is heated in an aqueous nitric acid solution or an aqueous nitric acid solution containing an aqueous hydrogen peroxide solution so as to take off the wash coat layer from the metal support. Then, noble metals are separated and recovered from the metal support. Optionally, a method for recovery of the noble metals by dissolving only noble metals using aqua regia or a mixed solution of hydrochloric acid and hydrogen peroxide after the wash coat layer is taken off followed by precipitating and recovering the noble metals is adopted.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平3-154640

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)7月2日

B 01 J 38/52

3 0 1 S

6939-4G

38/00

6939-4G

C 01 G 55/00

8618-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑤ 発明の名称 メタル触媒からの貴金属回収方法

⑪ 特 願 平1-292414

⑫ 出 願 平1(1989)11月13日

⑬ 発 明 者 小 川 裕 純 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内⑭ 発 明 者 堀 江 英 明 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内

⑮ 出 願 人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

⑯ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 メタル触媒からの貴金属回収
方法

2. 特許請求の範囲

1. 白金、パラジウムおよびロジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を触媒成分として含み、アルミナとセリアを主成分としているウオッシュコート層が塗布されたメタル触媒を硝酸水溶液中または過酸化水溶液を加えた硝酸水溶液中で加熱して、ウオッシュコート層をメタル担体より剝離させ、メタル担体と、分離して貴金属を回収することを特徴とするメタル触媒からの貴金属回収方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明はメタル触媒からの貴金属回収方法に関する。

(従来の技術)

貴金属を含む触媒は、石油化学工業や自動車の排ガス浄化などに広く利用されているが、貴金属は高価かつ有限なので、省資源上、廃棄触媒から

回収する必要がある。このため従来から排ガス浄化用触媒から貴金属を回収する方法が提案されている。この内メタル触媒からの貴金属回収方法としては、例えば①メタル触媒をアルカリ水溶液中で加熱処理し、アルミナを部分的に溶解し、貴金属を担持したコート層を剝離させ、それを、強酸で処理する方法(特開平1-111452号公報)、②塩酸と過酸化水素の混合溶液(特公昭59-3938号公報)や王水を用いて、貴金属を溶解する方法がある。

即ち、①アルカリでアルミナを溶解して、脱アルカリし、貴金属を回収する方法、②担体も含めて溶解し、それより貴金属を回収する方法で、いづれも化学的に不活性で安定なアルミナを溶解させる事に主眼をおいた方法である。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、このような従来のメタル触媒から貴金属を回収するにあっては、①アルカリを用いてアルミナを溶解する方法(特開平1-111452号公報)では、剝離したコート層よりアル

カリを除去する工程を必要とする。②王水や、酢酸と過酸化水素水の混合液ではメタル担体まで溶解してしまうという問題点があった。

(課題を解決するための手段)

さて、メタル触媒、特に自動車排ガス浄化用メタル触媒は、貴金属を触媒成分として含み、アルミナとセリアを主成分とするウオッシュコート層をメタル担体にコートしたものである。

使用されているセリアは、酸素 (O_2) ストレージ効果、水性ガス反応等の反応に不可欠な成分である。そしてウオッシュコート層中のセリアは触媒の使用により異なるが、通常15~30重量%含まれる。発明者らはこの、ウオッシュコート層中のセリアに注目し、まずセリアを溶解させ残ったウオッシュコート層のアルミナに空洞や亀裂が形成されもろくなって担体から容易に剝離するので、その後は、剝離したものを出発原料として貴金属回収を行うことにより前記の問題点が解決されることを知見しこの発明を達成するに至った。

従ってこの発明のメタル触媒からの貴金属回収

方法は、白金、パラジウムおよびロジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を触媒成分として含み、アルミナとセリアを主成分としているウオッシュコート層が塗布されたメタル触媒を硝酸水溶液中または過酸化水素水を加えた硝酸水溶液中で加熱して、ウオッシュコート層をメタル担体より剝離させ、メタル担体と、分離して貴金属を回収することを特徴とする。

この発明においては、セリアを溶解する酸として、硝酸を用いる。硝酸を用いると、セリアを溶解し且つ塩酸や他の酸と異なり、メタル担体をほとんど溶解しない。それは、硝酸水溶液に金属を投入すると表面が素早く酸化されて安定で緻密な不動態ができ、内部への侵食が抑制されるからである。

メタル担体では、ウオッシュコート層との密着性をよくし、耐熱性を高くするために、表面にアルミナ、シリカといった安定な酸化物を生成および/または固着させており、硝酸による侵食が表面無処理の金属より更に抑制される。又、硝酸に

よるセリアの溶解を促進させる為に、過酸化水素水を加えてもよい。

この発明においては、硝酸水溶液中でメタル触媒を加熱処理して、ウオッシュコートを剝離させた後、例えば、王水や塩酸と過酸化水素水の混合溶液を用いて、貴金属のみを溶解させ、これを沈殿分離して回収する方法(特開平1-111452号公報)や、溶液抽出する方法(特開昭63-14824号、63-14825号公報)や、イオン交換樹脂に吸着させる方法(特開昭63-307123号公報)等を用いて貴金属の回収を行う。

(実施例)

以下この発明を実施例および比較例により説明する。

実施例 1

次の仕様のメタル触媒を、車載し、5万マイル走行後、取り出して貴金属回収を行った。

・触媒容積: 1.3 ℓ

・貴金属担持量: (Pt) 1.12 g/ℓ, (Rh) 0.11g/ℓ

・ウオッシュコート仕様: (アルミナ) 150g/ℓ, (セリア) 50 g/ℓ

・担体: (材質) Fe-Cr-Al フェライトステンレス鋼, (板厚) 50 μm、(表面処理) 酸化処理でアルミナ層(2~3 μm)を形成

回収の手順は以下の通り

- ①メタル触媒を 3N HNO_3 水溶液に浸漬して、120℃で3時間加熱処理し、ウオッシュコートを剝離させた後、メタル担体を液より取り出した。
- ② HNO_3 液に HCl 水溶液を加えて王水とし、100℃で10時間加熱して、貴金属を溶解させた。
- ③王水をろ過し、ろ液に水素を吹き込み、貴金属ブラックを沈殿分離した。
- ④沈殿分離した貴金属ブラックを王水に再溶解した。
- ⑤亜硝酸を加えて、Rh塩を沈殿分離して回収した。
- ⑥残った液を濃縮してPtを回収した。

Ptの回収率は96%、Rhの回収率は85%であった。

実施例 2

実施例 1 の回収の手順①で、3N HNO₃ 水溶液にかえて 3N HNO₃ と 3% H₂O₂ の混合水溶液を用いた以外は同様にして貴金属回収を行った。Pt の回収率は 97%、Rh の回収率は 86% であった。

実施例 3

実施例 1 の回収の手順①で HNO₃ を 3N HNO₃ から 6N HNO₃ にかえた以外は同様にして貴金属回収を行った。Pt の回収率は 97%、Rh の回収率は 85% であった。

実施例 4

実施例 1 において、触媒の貴金属を (Pt) 1.12 g / l, (Rh) 0.11 g / l から、(Pt) 1.47 g / l、(Pd) 0.29 g / l とした。

次に、貴金属回収の手順において、⑤の段階を、再溶解した貴金属をジメチルグリオキシムを添加して、Pd を沈殿分離させる様に変えた以外は同様にした。

以上の操作により Pt 97%、Pd 97% を回収した。

～1200℃で焼成した。

③得られた粒を、王水に溶解し、これに水素ガスを吹き込んで貴金属を沈殿分離した。

④沈殿分離した貴金属を王水に再溶解し、亜硝酸を加えて Rh 塩を沈殿分離して回収した。

⑤残った液を濃縮して Pt を回収した。

Pt の回収率は 70%、Rh の回収率は 66% であった。

以上の実施例 1～6 および比較例の貴金属回収率を比較のため次表に示す。

実施例 5

実施例 1 において触媒のウオッシュコート層コート仕様を、(アルミナ) 175 g / l、セリア 25 g / l に変えた以外は同様にして、貴金属の回収を行った。Pt の回収率は 97%、Rh の回収率は 85% であった。

実施例 6

実施例 2 において H₂O₂ の濃度を 3% から 30% に変える以外は同様にして、貴金属の回収を行った。Pt の回収率は 98%、Rh の回収率は 88% であった。

比較例

実施例 1 に用いた触媒を用いて、アルカリを利用した貴金属回収を以下の手順で行った。

①メタル触媒を、20% NaOH 水溶液に浸漬し、

120℃で 3 時間加熱処理を行い、ウオッシュコート層を剝離させた後、メタル触媒を溶液より取り出した。

②剝離したウオッシュコート層を水洗し、解砕又は粉碎し、これを直径 1～5 mm に造粒し、300

表
貴金属回収率

実験 No	ウオッシュコート層剝離液	貴金属回収率 (%)		
		Pt	Rh	Pd
実施例 1	3N HNO ₃	96	85	—
実施例 2	3N HNO ₃ - 3% H ₂ O ₂	97	86	—
実施例 3	6N HNO ₃	97	85	—
実施例 4	3N HNO ₃	97	—	97
実施例 5	3N HNO ₃	97	85	—
実施例 6	3N HNO ₃ - 30% H ₂ O ₂	98	88	—
比較例	20% NaOH	70	66	—

(発明の効果)

以上説明してきたように、この発明によれば、
メタル触媒を、硝酸水溶液中で、所要に応じて過
酸化水素水を加えて、加熱処理して、ウオッシュ
コート層を剝離させ、これを既知の方法で溶解し
て貴金属を回収するため、

- ①アルカリを使用しないので、脱アルカリする必
要がなく、
- ②メタル担体は、ほとんど溶解せず、
- ③ウオッシュコート層のみ得られるので、担体ご
と溶解するコーディエライト担体触媒の場合よ
りも、貴金属の濃度が相対的に高くなり、回収
効率が良くなる。